



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

ZAVRŠNI RAD

Mihael Katana



Sveučilište u Zagrebu
Grafčki fakultet

Smjer: Tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

UTJECAJ BIOKOMPOZITNOG PREMAZA NA SVOJSTVA AMBALAŽNIH OTISAKA

Mentor:

doc. dr. sc. Tomislav Cigula

Student:

Mihael Katana

Zagreb, 2020.

SAŽETAK

Otisnuta ambalaža sve je značajniji proizvod grafičke industrije sa stalnim porastom. Posljednjih godina razvijaju se materijali koji pospješuju svojstva ambalaže. Nanošenje lakova i premaza se u proizvodnji ambalaže često provodi kako bi se povećala zaštitna svojstva ambalaže. Cilj ovog rada je da se odredi utjecaj biokompozita od polikaprolaktona u kojem su disperzirane nanočestice cinkovog oksida u različitim koncentracijama. Pripremljeni premazi će se nanijeti na otiske primarnih boja. Uzorci su ispitani određivanjem optičkih svojstava ($L^*a^*b^*$ koordinate, neujednačenost otiska) te površinskih svojstava (slobodna površinska energija).

Dobiveni rezultati su pokazali da premazivanjem otisnutih uzoraka dolazi do određenog kolorimetrijskog odstupanja, kod većine boja se i smanjuje razlika u boji (ΔE_{ab}), a slobodna površinska energija na tiskovnih podloga se smanjuje dodatkom nanočestica cinkovog oksida.

Provedeno istraživanje je pokazalo da se zaštitni premaz od polikaprolaktona s dodatkom nanočestica cinkovog oksida u ispitanim koncentracijama može koristiti u grafičkoj proizvodnji obzirom da ne izaziva negativne posljedice na kolorimetrijske vrijednosti.

Ključne riječi: polikaprolakton, cinkov oksid, nanočestice, premazi, papir, karton, ambalaža

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Izbor teme završnog rada	1
1.2. Cilj završnog rada	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Ambalaža	2
2.1.1. Vrste ambalaže	2
2.1.1.1. Primarna ambalaža	2
2.1.1.2. Sekundarna ambalaža	3
2.1.1.3. Tercijarna ambalaža	4
2.1.2. Funkcije ambalaže	5
2.2. Materijali u grafičkoj tehnologiji	6
2.2.1. Papirni materijali	6
2.2.1.1. Papir	6
2.2.1.2. Karton	8
2.2.1.3. Ljepenka	8
2.2.2. Boje, lakovi i premazi	9
2.2.3. Biorazgradivi polimeri	9
2.2.3.1. Polikaprolakton (PCL)	10
2.2.4. Nanočestice	12
2.2.4.1. Cinkov oksid (ZnO)	12
2.2.5. Nanokompoziti	14
2.2.5.1. Polimerni nanokompoziti	14
2.3. Ofset tisak	15
2.3.1. Parametri kvalitete	16
2.3.1.1. Deformacija rasterskih elemenata	16
2.3.1.2. Prirast rastertonskih vrijednosti	17
2.3.1.3. Kontrolni stripovi	17
2.3.1.4. Sivi balans	18

3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Tisak uzoraka	19
3.1.1. Priprema premaza i premazivanje	19
3.2. Korišteni uređaji i metode karakterizacije	21
3.2.1. Techkon SpectroDens	21
3.2.2. Goniometar Dataphysics' OCA30	23
3.2.3. Razlika u boji (dE_{ab})	24
3.2.4. OWRK metoda određivanja slobodne površinske energije	26
3.2.5. GLCM metoda određivanja nejednakosti (<i>mottling</i>) u tisku	27
4. REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1. Rezultati određivanja L^* a^* b^* koordinata i kolorimetrijske razlike	28
4.1.1. Rezultati mjerenja za cijan boju na papiru za umjetnički tisak	28
4.1.2. Rezultati mjerenja za cijan boju na ofsetnom papiru	29
4.1.3. Rezultati mjerenja za magenta boju na papiru za umjetnički tisak	30
4.1.4. Rezultati mjerenja za magenta boju na ofsetnom papiru	32
4.1.5. Rezultati mjerenja za žutu boju na papiru za umjetnički tisak	33
4.1.6. Rezultati mjerenja za žutu boju na ofsetnom papiru	34
4.1.7. Rezultati mjerenja za crnu boju na papiru za umjetnički tisak	25
4.1.8. Rezultati mjerenja za crnu boju na ofsetnom papiru	37
4.2. Slobodna površinska energija	39
4.3. Neujednačenost otiska (<i>print mottling</i>)	40
4.3.1. Prikaz neujednačenosti otiska na papiru za umjetnički tisak	40
4.3.2. Prikaz neujednačenosti otiska na ofsetnom papiru	41
5. ZAKLJUČAK	42
6. POPIS LITERATURE	43

1. UVOD

1.1. Izbor teme završnog rada

U grafičkoj industriji sve više se obraća pozornost na svijest o štetnom utjecaju industrije na okoliš. Smanjuje se potrošnja papira, digitaliziraju se određeni podaci, povećava se udio recikliranog papira, stavljaju se filteri koji smanjuju onečišćenje zraka. Pokušavaju se naći alternativna rješenja za štetne spojeve koji su nusprodukt tiskarske proizvodnje.

Posebno su zanimljiva istraživanja vezana uz područje otiskivanja i zaštite ambalažnog materijala koji je u konstantnom porastu te mora zadovoljavati sve veće standarde i zahtjeve uz istovremeno zadržavanje kvalitete i funkcionalnosti. Jedno od potencijalnih rješenja za poboljšanje svojstva materijala uz pripadajuće smanjenje otpada je upotreba funkcionalnih premaza na bazi polikaprolaktona uz dodatak određenog nanomaterijala.

1.2. Cilj završnog rada

Cilj ovog završnog rada je istražiti može li se umjesto klasičnih premaza pronaći moguće alternativno rješenje pomoću materijala koji su pokazali iznimnu čvrstoću i stabilnost, a ujedno su i biorazgradivi te povoljnije djeluju na okoliš. Polikaprolakton premazima pokušati ćemo smanjiti količinu zagađivala uz istovremeno povećanje ili barem zadržavanje jednake kvalitete otiska.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Ambalaža

Ambalaža je sredstvo komuniciranja koje kupcu pomaže stvoriti sliku o određenom proizvodu, a često je i najvažnija komponenta koja privlači potencijalnog kupca. Svojim oblikom i dizajnom (tekst i ilustracije) ambalaža mora dati kupcu sve potrebne informacije o proizvodu. Ambalaža štiti proizvod od vanjskih utjecaja okoline ili okolinu od utjecaja tog proizvoda, služi sigurnom transportu robe i zaštiti prilikom skladištenja te omogućuje lako i jednostavno rukovanje proizvodom. Izrađuje se od različitih materijala, najčešće od papira i kartona, a fleksibilna ambalaža od sintetičkih materijala.

2.1.1. Vrste ambalaže

Postoje različite podjele ambalaže, a prema njenoj osnovnoj ulozi ambalažu možemo podijeliti na primarnu, sekundarnu i tercijarnu ambalažu.

2.1.1.1. Primarna ambalaža

Pod pojmom primarne ambalaže podrazumijevamo sve materijale koji su u izravnom, tj. neposrednom kontaktu sa pripadajućim proizvodom (slika 1). To se također odnosi i na svu ambalažu koja je sadržana u određenom proizvodu koji tvori prodajnu jedinicu. Primarna ambalaža je u direktnom kontaktu sa sadržajem od trenutka pakiranja pa sve do konačne upotrebe proizvoda, a zajedno sa pripadajućim upakiranim sadržajem čini cjelinu. Iz primarne ambalaže nije moguće kupiti samo sadržaj određenog proizvoda, odnosno potrebno je kupiti cijelo pakovanje kako bi kupili taj proizvod. Odvajanje takvog proizvoda od primarne ambalaže, sadržaj proizvoda gubi svoja svojstva te nakon određenog vremena može postati neupotrebljiv [1].



Slika 1. Primjer primarne ambalaže

(Izvor: <http://vita.com.hr/lifestyle/gastro/ocijenili-maslinari-zvijezdino-ekstra-djevicansko-ulje-najbolje-je-maslinovo-ulje-u-trgovini/>)

2.1.1.2. Sekundarna ambalaža

Pod pojmom sekundarne ambalaže podrazumijevamo sve grupno pakirane proizvode koji u sebi sadrže nekoliko pojedinačnih proizvoda, uglavnom upakiranih u primarnu ambalažu. Sekundarnu ambalažu (slika 2) možemo vidjeti i izloženu na policama trgovina, a za razliku od primarne, sekundarna ambalaža nije sastavni dio proizvoda. U sekundarnu ambalažu proizvode pakiramo zbog lakšeg i efikasnijeg transporta od proizvođača do prodajnih centara ili trgovina, odnosno potrošača [1]. Osim za potrebe transporta i skladištenja, sekundarna ambalaža može dodatno uljepšavati estetski izgled proizvoda ili primarne ambalaže te se prodavati zajedno sa takvim proizvodima.



Slika 2. Primjer sekundarne ambalaže

(Izvor: <http://www.saxonpackaging.co.uk/difference-between-primary-secondary-tertiary-packaging/>)

2.1.1.3. Tercijarna ambalaža

Pod pojmom tercijarne ambalaže podrazumijevamo više skupnih ili primarnih jedinica koji su upakirani u jednu cjelinu (slika 3). Glavna svrha tercijarne ambalaže je zaštita proizvoda od mehaničkih oštećenja i atmosferskih uvjeta.

Kao tercijarnu ambalažu podrazumijevamo sve materijale koji pomažu manipulaciji proizvodima, sigurnom transportu te distribuciji od proizvođača do prodajnih centara ili trgovina. Materijali koji se najčešće koriste kao tercijarna ambalaža su *stretch* folije, valovita ljepenka, drveni, plastični ili metalni kontejneri, palete itd.



Slika 3. Primjer tercijarne ambalaže

(Izvor: <https://www.thepackagingcompany.us/knowledge-sharing/3-levels-of-packaging/>)

2.1.2. Funkcije ambalaže

Moderna ambalaža mora zadovoljiti mnoge zahtjeve, standarde i zakonske regulative, a ujedno i izvršavati svoju primarnu (prodajnu) funkciju. Neke od osnovnih funkcija ambalaže su zaštitna funkcija, skladišno-transportna funkcija, prodajna funkcija te uporabna funkcija.

Pri izradi ambalaže uglavnom se pronalazi kompromis između cijene, kvalitete i funkcionalnosti, zbog toga što kvaliteta ambalaže može samo dijelom utjecati na konačnu cijenu proizvoda. Osim što ne smije dozvoliti djelovanje vanjskih utjecaja na robu koju štiti, ambalaža mora zaštititi i od raznih mogućih deformacija tijekom pakiranja, transporta, skladištenja, prodaje pa sve do upotrebe od strane potrošača. Kvalitetna ambalaža štiti robu od djelovanja kisika, vlage, elektromagnetskog zračenja, mikroorganizama i nepovoljnih temperatura. Veću iskoristivost skladišnog prostora postizemo upotrebom složive ambalaže ili ambalaže pravilnog oblika, čime povećavamo mogućnost funkcionalnosti i stabilnosti takve ambalaže i proizvoda [2].

Ambalaža na sebi mora imati sve potrebne informacije o proizvodu, a kupcu garantirati da prije njega nitko nije koristio robu unutar nje.

Od ambalaže se očekuje da kvalitetnim materijalom od kojeg je izrađena osigura kupcu ne oštećena robu, svojim oblikom i izborom materijala smanji cijenu transporta i skladištenja robe, da proizvod pridobije pažnju kupca u mnoštvu slične ili iste robe te da ambalaža omogući jednostavnu i laku za upotrebu robe koja je u njoj smještena.

2.2. Materijali u grafičkoj tehnologiji

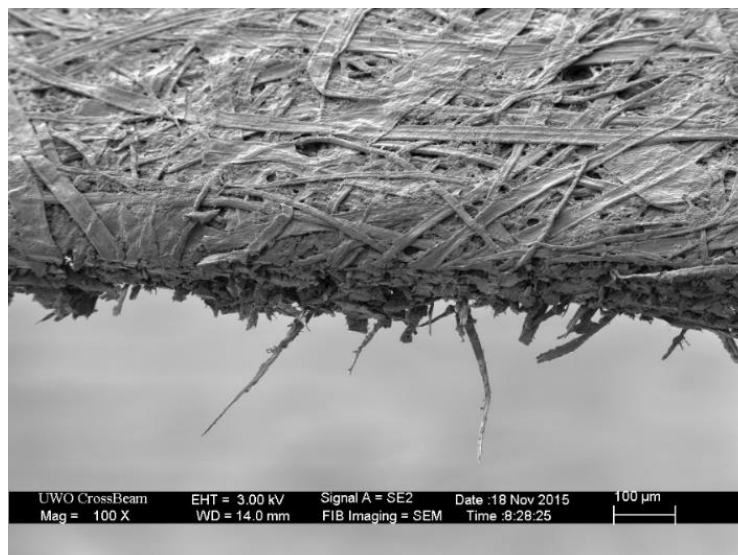
Odabir materijala za izradu određene ambalaže ponajviše ovisi o namjeni te fizikalno-kemijskim svojstvima pripadajućeg proizvoda. Tako se zbog različitih vrsta proizvoda i ambalaža izrađuje od više vrsta materijala različitih svojstava. Neki od danas najviše korištenih ambalažnih materijala su papirni materijali, plastične mase, tekstilni materijali, keramika, staklo, metal i drvo.

2.2.1. Papirni materijali

Jedan od najčešće korištenih materijala za izradu ambalaže, a i ostalih grafičkih proizvoda su papirni materijali. U tu skupinu materijala ulaze papir, karton i ljepenska koji se dobivaju se preradom iz papirne mase.

2.2.1.1. Papir

Papir je tanak, plošan i porozan materijal koji se proizvodi iz vodene suspenzije biljnih vlakana koja prolaze kroz stroj sa finim sitom kako bi se omogućilo njihovo prepletanje i oblikovanje u vrlo tanak list [3] (slika 4). Vlakna se najčešće dobivaju iz biljnog porijekla, a mogu biti mineralnog, sintetskog ili životinjskog porijekla. Najvažniji sastojak i sirovina biljnih vlakana je celuloza pa se često koristi i izraz celulozna vlakna. Osim celuloze, najčešće sirovine za izradu papira su drvenjača, stari papir i polutvorina.



Slika 4. Mikroskopska struktura papira

(Izvor: <https://nanofabrication.tumblr.com/post/134064732751/a-sheet-of-notebook-paper-cut-with-a-knife-torn>)

U izradi papira koriste se i dodaci od kojih su najvažniji punila, keljiva i bojila, a ostali dodaci se koriste u rjeđim slučajevima za neke specijalne potrebe. Svaki od navedenih dodataka ima svoju funkciju koja utječe na fizikalna i kemijska svojstva gotovog papira [4].

Tablica 1. Podjela papira po Klemmu-u prema gramaturi [5]

Vrsta	Gramatura (g/m ²)
Papir	6 - 150
Karton	250 - 500
Ljepenka	600 - 5000

Kao vrlo pogodna podloga za pisanje papir predstavlja vrlo važan materijal u razvoju pismenosti civilizacije. Grafičkoj su industriji najvažniji ofsetni papir od kojeg se zahtijeva dimenzionalna stabilnost radi stabilnosti nanesenih tiskarskih boja, novinski papir izrađen od jeftinih vlakana, crtaći papir visoke neprozirnosti te uredski papir [3].

2.2.1.2. Karton

Širi smisao riječi papir podrazumijeva i karton i ljepenu, a međusobno se razlikuju po gramaturi tj. masi proizvoda čija je površina 1 m² [3] (slika 5). Ne postoji točno određena granica koja dijeli papir i karton, naviše se koristi podjela prema gramaturi (površinskoj masi) po Klemm-u [6]. Karton je zapravo papir malo veće površinske mase, osim razlike u gramaturi kartoni su nešto deblji te imaju viša mehanička svojstva od papira.

2.2.1.3. Ljepenka

Lijepljenjem više slojeva papira iste kvalitete nastaje ljepenka. Proizvodi se stavljanjem mokrih listova jednog preko drugog koji se zatim prešaju i isušuju. Ljepenka ima izrazito dobra mehanička svojstva, a najčešće se koristi pri izradi korica knjiga tvrdog uveza.



Slika 5. Različite vrste kartona i ljepenke

(Izvor: <http://www.paperindia.co.in/products/>)

2.2.2. Boje, lakovi i premazi

Boje i lakovi je zajednički naziv za tekuće, pastozne ili praškaste smjese tvari koje se nanose u vrlo tankom sloju na određenu površinu (papir, plastika, staklo, metal, drvo itd.) gdje fizikalnim i kemijskim promjenama stvaraju tanak film tj. premaz. Osnovna namjena premaza je da štite podloge od štetnih utjecaja, a svojom bojom ili izgledom uljepšavanju materijale ili objekte. Boja se sastoji od veziva, otapala, pigmenta, punila, i dodataka, dok lak ne sadrži pigmente i punila što omogućava njegovom filmu prozirnost i bezbojnost [7].

Osnovni sastojak boja i lakova je vezivo. Vezivo je tekuća komponenta koja osigurava boji neophodna kemijsko fizikalna svojstva te povezivanje svih sastojaka međusobno i zajedno s podlogom [8]. Otapala služe za otapanje veziva i doprinose postizanju određene viskoznosti [7]. Punila su fino zrnati prašci koji se koriste kako bi djelomično zamijenili skuplje pigmente i smanjili cijenu (tiskarskih) boja. Punila su krute tvari koje ne mijenjaju ton boje, ali mijenjaju reološka svojstva boje i smanjuju intenzitet obojenja [9]. Pigment je netopivi fini prah koji u smjesi sa određenim vezivom boji daje obojenje vidljivo ljudskom oku.

2.2.3. Biorazgradivi polimeri

Biorazgradivi polimeri ili biopolimeri su vrsta plastike, tj. polimerni materijali koji se mogu kompostirati tj. razgraditi djelovanjem određenih mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge. Vrsta razgradnje koja uključuje biološku aktivnost naziva se biotička razgradnja ili biorazgradnja.

Ta razgradnja je moguća kad se biopolimerni materijal nalazi pod određenim uvjetima kao što su ultraljubičasto zračenje, toplina i vlaga. Biopolimerni materijali nalaze se i u obnovljivim izvorima kao što su neki poljoprivredni proizvodi, no takvi materijali mogu, ali i ne moraju biti biorazgradivi [10-11].

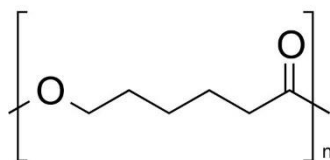
Prirodni polimeri poput proteina, polisaharida i nukleinske kiseline razgrađuju se u biološkim sustavima oksidacijom i hidrolizom. Biorazgradnjom, materijali se razgrađuju u ugljikov dioksid i biomasu [10-11].

Razgradnjom polimera mijenjaju im se svojstva poput istezljivosti, čvrstoće, boje i oblika. Takve promijene mogu biti nepoželjne ako se dogode tijekom upotrebe kao na primjer depolimerizacija produkta ili poželjne poput biorazgradnje. Za promjenu polimernih svojstava koristi se naziv "starenje" polimera [11].

2.2.3.1. Polikaprolakton (PCL)

Polikaprolakton je sintetski biorazgradiv polimer sa vrlo niskim talištem od 60 °C i temperaturom staklastog prijelaza od oko -60 °C. Kao i ostali sintetički polimeri dobiva se iz sirove nafte, a pri sobnoj temperaturi nalazi se u gumastom stanju [12-13].

Struktura polikaprolaktona nalazi se na slici 6.

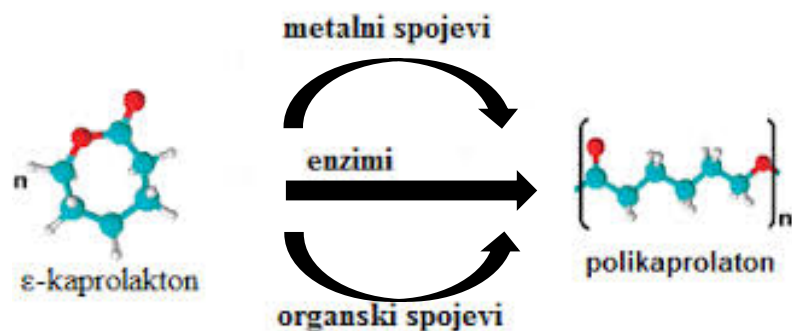


Slika 6. Strukturna formula PCL-a

(Izvor: <https://www.polysciences.com/default/catalog-products/polycaprolactone-polymer/>)

Polikaprolakton se dobiva polimerizacijom otvaranja prstena monomera ϵ -kaprolaktona sa anionskim i kationskim katalizatorima (slika 7) ili polimerizacijom otvaranja prstena slobodnim radikalom 2-metilen-1-3-dioksepana.

Na polikaprolakton se mogu vezati razne funkcionalne skupine da bi se mijenjala neka njegova svojstva čime može postati hirofilniji, adhezivniji ili biokompatibilniji [13-14].



Slika 7. Dobivanje polikaprolaktona polimerizacijom otvaranja prstena

(Izvor: <https://repositorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A202/datastream/PDF/view>)

Da bi se povećala njegova toplinska, viskoelastična i mehanička svojstva ili prilagodilo vrijeme razgradnje, PCL se kombinira sa drugim polimerima ili mješavinama. Dosad je od biorazgradivih mješavina najviše istražena kombinacija polikaprolaktona (PCL) i polilaktida (PLA). Polikaprolakton ima umjerenu toleranciju na temperature veće od sobne pa je razlog takvih istraživanja mogućnost povećanja njegovih mehaničkih i toplinskih svojstava. Osim toga, kompatibilnosti između faza u mješavini mogu dodatno prilagoditi brzinu razgradnje polimera [15].

Zahvaljujući svojim pogodnim svojstvima biorazgradivosti i bio-kompatibilnosti PCL je dosta proučavan, posebice što se može razgraditi u živim organizmima na ne toksične tvari kao i nekoliko bakterija i gljivica. Koristi se i u području medicine pri izradi lijekova. Polikaprolakton se zbog svojih svojstva davanja fleksibilnosti i žilavosti na niskim temperaturama te posjedovanja vrlo dobre otpornosti na gorivo, otapala i ulja, koristi i u izradi drugih polimera poput polivinil-klorida (PVC) i termoplastičnog poliuretana (TPU) [12].

Zbog svog niskog tališta PCL je relativno mekan na sobnoj temperaturi te se koristi i za ispis u 3D printerima, uglavnom za izradu brzih prototipova. Temperatura ispisa PCL-a u 3D printerima može se kretati od 115°C do 145°C, ali uglavnom se ispisa na temperaturi od 120°C [12].

2.2.4. Nanočestice

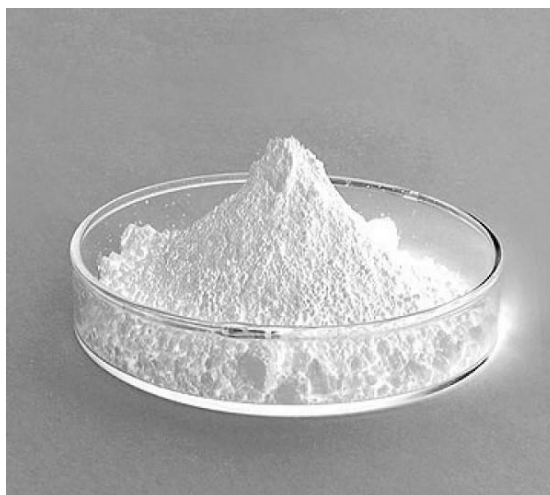
Nanotehnologija predstavlja inženjersko djelovanje na razini pojedinih molekula. Nanočestice su tvari koje su veličine milijarditog dijela metra, odnosno 10^{-9} jednog metra. Tvari koje pripadaju grupi nanočestica veličine su između približno 1 i 100 nanometara, odnosno naziv tog raspona naziva se nanorazina [16].

Zbog svoje vrlo male veličine, nanočestice imaju određena svojstva i mogućnosti koje tvari grade veće od njih nemaju. Nanočestice mogu ulaziti dublje u mjesta gdje ne mogu veće čestice, čime povećavaju čvrstoću i izdržljivost strukture koju grade. U većini običnih predmeta čestice nisu uniformnih veličina zbog čega dolazi do varijacija u mikro gustoći predmeta. Da bi takav predmet imamo izdržljivija svojstva, tj. da bi se izbjegle mikro frakture, navedene varijacije moraju se svesti složenim postupcima na najmanju moguću razinu [17].

2.2.4.1. Cinkov oksid (ZnO)

Cink (Zn) je kemijski element koji pripada skupini metala, plavkasto-bijele je boje, guste heksagonske kristalne rešetke i velike tvrdoće. U temperaturnom rangu između 100 i 150 °C omekša i postaje rastezljiv pa se lakše kuje, valja u tanke listiće i izvlači u žicu. Iznad 200 °C postaje krhak i može se smrviti u prah. Vrelište cinka je pri temperaturi od 908 °C. Zagrijavanjem na zraku do temperature od 500°C, cinkov prah izgara zasljepljujućim plamenom blijedozelene boje pri čemu kao produkt nastaje bijeli prah cinkov oksid [18].

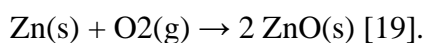
Cinkov oksid (ZnO) je najznačajniji spoj cinka, ujedno je i amfoteran što znači da može djelovati kao kiselina ili kao baza. U prirodi se nalazi kao mineral cinkit u obliku bijelih heksagonskih kristala. Pri sobnoj temperaturi je bijeli amorfan prah (slika 8) koji pri zagrijavanju postaje reverzibilno žut [18].



Slika 8. Cinkov oksid

(Izvor:<https://www.volimoprirodno.net/product/cinkoksid/5d97d260eb699f627ca652a3>)

Tvornički se dobiva izgaranjem elementarnog cinka, tj. cinkovih para u struji zraka. Laboratorijski se može pripremiti prženjem cinkova karbonata. Drugi način je da se suha epruveta napuni kisikom i u nju se stavi žličica cinkovog praha, zatim se epruveta zatvori vatom i zagrije. Zagrijavanjem cinkovog praha u kisiku vrlo brzo se pojavi plamen i nastaje bijeli prah cinkovog oksida:



Lako se otapa u kiselinama i lužinama pa se koristi u proizvodnji raznih cinkovih soli. Koristi se u proizvodnji automobilskih guma kao punilo za gume, građevinskoj industriji, industriji stakla, proizvodnji kaučuka, u proizvodnji sapuna, u medicini za izradbu flastera i depilatora, u farmaciji kao prašak temelj za proizvodnju pudera, zaštitnih krema, masti i pasta. Otrovan je za niže organizme poput plijesni i gljivica te ima veliku sposobnost apsorpcije ultraljubičastih i rendgenskih zraka [19].

2.2.5. Nanokompoziti

Nanokompozit je naziv koji se koristi za širi spektar materijala u kojima bar jedna komponenta ima dimenzije manje od 1 mikrometar ($< 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} = 103 \text{ nm}$). Prema drugoj definiciji, nanokompoziti su iz temelja novi materijali nanometarskih dimenzija koji pridonose novim svojstvima koja ne posjeduju obični kompoziti ili komponente bez nanomaterijala. Ta definicija podrazumijeva da su nanostrukture manjih dimenzija od uobičajene skale za fizikalno svojstvo materijala [20].

Za elektronska svojstva vodiča ili poluvodiča ta je skala povezana s De Broglievom valnom duljinom elektrona (koja je od nekoliko nanometara za metale do nekoliko stotina nanometara za poluvodiče). Mehanička svojstva polimera vezana su za veličinu polimernog klupka ili kristala (koja su od nekoliko nanometara do nekoliko stotina nanometara) [20].

2.2.5.1. Polimerni nanokompoziti

Polimernim nanokompozitima smatramo strukture kod kojih su punila ili ojačavala nanometarskih dimenzija raspršena u polimernoj matrici. Preduvjet postizanja dobrih svojstava kod tradicionalnih polimernih kompozita je stabilna disperzija punila u polimernoj matrici. Kako bi to postigli, čestice punila potrebno je razdvojiti jakim međučestičnim silama, a ujedno i osigurati dovoljno jaka međudjelovanja na graničnoj površini polimera i punila.

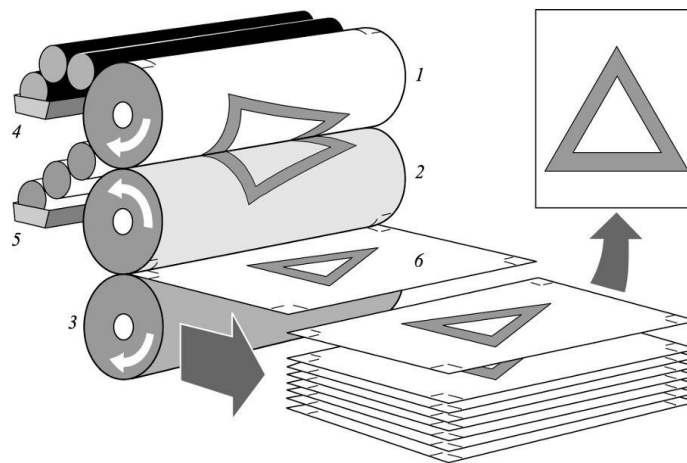
Kvalitetno raspršivanje punila u polimeru određuje termodinamika miješanja polimera i nanopunila. Povoljna termodinamika miješanja je ključna za nanočestice budući da se one drže zajedno privlačnim silama, no mehanički postupci miješanja nisu djelotvorni za njihovo raspršenje. Dobro raspršenje nanočestica u matrici rezultira pravim nanokompozitom, pri relativno niskim koncentracijama punila. Bez kvalitetnog raspršenja ni nanometarska geometrija punila ni njihova vrlo velika površina ne dolaze do izražaja i rezultirajući kompozit ubraja se u klasu klasičnih kompozita [20].

2.3. Ofset tisak

Ofset tisak je tehnika plošnog indirektnog tiska kojoj su tiskovni elementi i slobodne površine u istoj ravnini, tj. razlika u visini je svega nekoliko mikrometara (μm). To je podosta manja razlika u usporedbi sa tehnikama visokog ili dubokog tiska.

Danas najčešća izrada ofsetnih tiskovnih formi izvodi se direktno iz računala CTP (*engl. Computer to Plate*) laserskim ispisom na aluminijsku ploču kako bi se selektivno formirale tiskovne (oleofilne) površine i slobodne (hidrofilne) površine. Nakon ispisa, tiskovna forme montira se na temeljni cilindar u tiskarki stroj. Trenutno je sve više upotrebi sustava za automatsko ulaganje tiskovne forme (*engl. autoplate*).

U procesu tiska (slika 9) na tiskovnu se formu pomoću sustava cilindara prvo se nanosi otopina za vlaženje, zatim se daljnjom rotacijom preko drugog sustava cilindara nanosi tiskarska boja. Posredstvom ofsetnog cilindra boja se prenosi do tiskovne podloge te uz pomoć pritiska tiskovnog cilindra sa stražnje strane tiskovne podloge, boja se prenosi podlogu i nastaje otisak.



Slika 9. Princip rada ofset tiska

1. Temeljni cilindar s tiskovnom formom, 2. Ofsetni cilindar, 3. Tiskovni cilindar, 4. Boja,
5. Otopina za vlaženje, 6. Tiskovna podloga

(Izvor: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=44816>)

Otisci dobiveni ofsetnim tiskom jednolike su debljine nanosa boje na tiskovnoj podlozi, pa je višetonske ilustracije potrebno reproducirati pomoću rastera. Višebojni se otisak u pravilu se dobiva rasterskom reprodukcijom sekundarnih osnovnih boja (cijan, magenta, žuta i crna), a sve češći je i tisak dodatnih spotnih boja.

Obilježja današnjih grafičkih i tiskarskih tehnologija su računalni nadzor i vođenje samog tiska, što omogućuje očitavanje karakteristika tiskovne forme, podešavanje tiskarskoga stroja prije tiska, denzitometrijski i spektrofotometrijski nadzor tiska te nadzor poklapanja boja, korekcije tiska na osnovi usporedbe dobivenog otiska i odobrenog arka i sl. [21].

2.3.1. Parametri kvalitete

Današnje metode izrade kvalitetnog otiska znatno olakšava uporaba određenih elektronskih uređaja, stoga tijekom i/ili nakon procesa tiska dobiveni otisak možemo kontrolirati određenim metodama i alatima prema točno definiranim parametrima. Definiranjem parametara omogućena je standardizacija te lakše praćenje parametara kvalitete. Neki od parametara za kontrolu kvalitete su sljedeći.

2.3.1.1. Deformacija rasterskih elemenata

Jedan od najvažnijih parametara kvalitete je kontrolirano smanjenje deformacije rasterskih elemenata. Rasterski elementi mogu se deformirati povećanjem ili smanjenjem u odnosu na teoretsku površinu, u većini slučajeva radi se o povećanju rasterskih elemenata. Deformacija rasterskih elemenata utvrđuje se razlikom radijusa (ili dijagonale) teoretske i stvarne veličine rasterskog elementa. Uzrok takvih deformacija je niz različitih parametara, kao na primjer promjena temperature, vlage, kemijskih karakteristika bojila i otopine za vlaženje, adhezijskih i kohezijskih sila bojila i tiskovne podloge itd. [22].

2.3.1.2. Prirast rastertonskih vrijednosti

Tijekom pojave deformacije rasterskih elemenata, otisnuta površina ovisna je o razlici teorijske i stvarne pokrivenosti bojom. Povećanje stvarne pokrivenosti u odnosu na teorijsku pokrivenosti naziva se prirast rastertonskih vrijednosti (RTV). Prirast rastertonskih vrijednosti događa se gotovo uvijek u procesu tiska i može se određenim metodama kontrolirano smanjiti nakon što se ustanovi vrijednost prirasta rastertonskih vrijednosti [22].

2.3.1.3. Kontrolni stripovi

Kontrolni stripovi su otisnuta polja prosječne veličine 5 x 6 mm. Primarna svrha kontrolnih stripova je vizualno te različitim denzitometrijskim i fotometrijskim metodama detektirati određeni problem. Dvije vrste kontrolnih stripova su signalni i mjerni stripovi.

Signalni stripovi služe vizualnom detektiranju određenih promjena u tisku. Stripovi se sastoje od skupa tankih linija od kojih neke mijenjaju debljinu prilikom geometrijske deformacije u tisku. Jedan od signalnih stripova je tzv. paser/registar koji se sastoji od dvije okomite linije jedna na drugu koje su na okruglom elementu sa 100% rastertonskih vrijednosti [22]. Oznake registra tiskaju se u svim bojama višebojne reprodukcije na točno određenoj poziciji. Takav signalni strip tiska se na različitim tiskovnim agregatima te je moguće ustanoviti točnu razliku pozicijskog odstupanja registra.

Mjerni stripovi služe da se uz pomoć uređaja određeni proces u tisku može dovesti u optimalno radno stanje. Najčešće se tiskaju u kombinaciji sa signalnim stripovima, radi jednostavnosti korištenja i uštede prostora na tiskovnom arku. Definiranjem optimalnog obojenja, proces tiska postaje standardiziran, ponovljiv i kompatibilan s ostalim dijelovima proizvodnje kod definicije profila ulaznih i izlaznih uređaja [22].

2.3.1.4. Sivi balans

Uvjeti u tisku nisu konstantni tijekom tiska cijele naklade što također može biti uzrok određenih problema. Mjerenjem polja točno definiranih rastertonskih vrijednosti dobivenih iz tri osnovne tiskarske boje (cijan, magenta i žuta), dobiva osjećaj sivog tona. Razlog je što ljudsko oko vrlo dobro reagira na promjene akromatskih tonaliteta. Kako bi se akromatski osjećaj određenog polja mogao usporediti sa stvarnom akromatskom bojom, pored tog polja tiska se i akromatsko polje s crnom bojom koje približno daje isti osjećaj reflektiranih tristimulusnih vrijednosti kao i polje otisnuto iz tri osnovne procesne tiskarske boje. U slučaju kada se uvjeti i odnosi parametara u tisku poremete, neutralno sivo polje sastavljeno od tri osnovne tiskarske boje neće dati osjećaj neutralno sive jednako polju otisnutom crnom bojom. Takva polja nazivamo polja sivog balansa, a mogu se kontrolirati vizualno ili spektrofotometrom [22].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Tisak uzoraka

Uzorci korišteni za potrebe ovog istraživanja izrađeni na sjajnom papiru za umjetnički tisak proizvođača UPM (tvornički naziv Finesse gloss) gramature 300 g/m² i ofsetnom papiru proizvođača Sappi (tvornički naziv Tauro offset) također 300 g/m². Korištene procesne boje kojim je provedeno otiskivanje (cijan, magenta, žuta, crna) proizvedene su od strane tvrtke SunChemical (SAD). Za premazivanje se koristio funkcionalni premaz na bazi polikaprolaktona (PCL) bez nanočestica te sa masenim udjelima nanočestica cinkovog oksida (ZnO) od (0,1, 0,5 i 1%).

Otiskivanje uzoraka izvršeno je u poduzeću Kerschoffset d.o.o. pomoću ofsetnog tiskarskog stroja KBA Rapida 105 sukladno standardu ISO 12647-2:2013 u strogo kontroliranim uvjetima.

Standard ISO 12647-2: 2013 određuje brojne procesne parametre i njihove vrijednosti koje se trebaju primijeniti na postupke koji obuhvaćaju sve faze procesa „separacija boja“, „tisak uzoraka“, „izrada tiskovne forme“ i „proces tiska“ na svim vrstama komercijalno dostupnih tiskovnih podloga [23].

3.1.1. Priprema premaza i premazivanje

Prva faza pripreme funkcionalnih premaza je otapanje PCL-a u etil-acetatu. Zatim je slijedilo dodavanje točno definirane mase nanočestice cinkovog oksida (ZnO) te homogeniziranje pomoću uređaja Hirrlschler UP100H (slika 10) u trajanju od 5 minuta pri sobnoj temperaturi. Homogenizator Hirrlschler UP100H obično se koristi u laboratoriju za pripremu uzoraka, poput emulgiranja, dispergiranja, otapanja i razdvajanja stanica.

Maseni udio nanočestice od 0, 0,1; 0,5 i 1% odnosi se na maseni udio u PCL-u s obzirom da je etil-acetat samo otapalo i hlapi nakon nanošenja. Stoga je kompozicija svakog premaza 90 g etil-acetata, (10 g – masa nanočestice) PCL i masa nanočestice.



Slika 10. Homogenizator Hirrlschler UP100H

(Izvor: https://www.hielscher.com/wp-content/uploads/2013/03/up100h_05_p1000.jpg)

Premazivanje otisaka izvršeno je pomoću K202 Control Coater-a (slika 11) dostupne površine premazivanja 32.5 x 25 cm prema standardu ISO 187:1990. Korišten je štap broj 3 koji prema standardu definira debljinu mokrog premaza od 24 mikrometra. Brzina premazivanja može se namjestiti između 2 - 15 m/min, a kod premazivanja uzoraka za izradu ovog rada bila je 6 m/min.



Slika 11. K202 Control Coater

(Izvor: <https://www.gltinfo.com/proizvod/k202-control-coater/>)

3.2. Korišteni uređaji i metode karakterizacije

3.2.1. Techkon SpectroDens

Za spektrofotometrijsko mjerenje $L^*a^*b^*$ vrijednosti upotrijebljen je uređaj Techkon SpectroDens (slika 12) sa postavkama izvora svjetla D50, standardni promatrač od 2° , M1 filter, bez polarizacije. Prije mjerenja uređaj je kalibriran na apsolutnu bijelu površinu.



Slika 12. Uređaj Techkon SpectroDens

(Izvor: <https://www.indiamart.com/proddetail/techkon-spectrodens-21372254948.html>)

Techkon SpectroDens je višenamjenski moderni mjerni uređaj koji kombinira kvalitete visoko preciznog spektrofotometra i denzitometra te se lako koristi. Mjerenje je spektralno, tj. cjelokupna informacija o boji precizno je registrirana, a zatim se podaci pretvaraju u mjerne za opisnu analizu i prikaz [24].

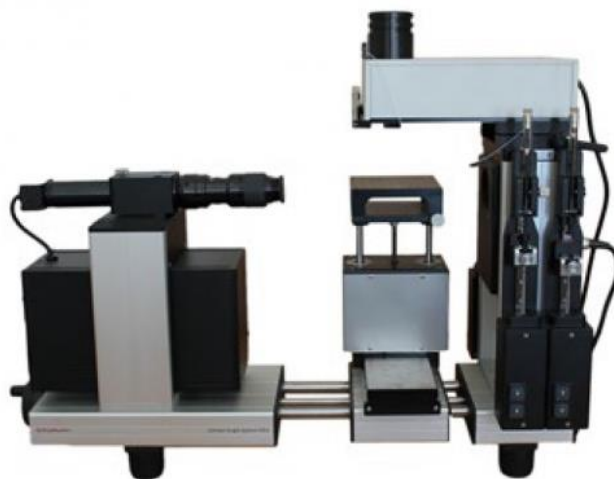
Može se koristiti kod probnog otiska radi provjere dokaza, kao kontinuirana kontrola kvalitete u tiskari, u svrhu ispitivanja kvalitete zaprimljenog tiskovnog materijala ili proizvoda ili u laboratoriju za ispitivanja tiskarskih boja [24].

Tehničke značajke:

- mjerna geometrija: 0°
- optika: 45°
- spektralni raspon: 400-700 nm u koracima od 10 nm
- mjerni otvor: 3 mm okrugli standard;
- vrijeme mjerenja: cca. 1 sek. po mjerenju;
max. 10 sek. u načinu skeniranja
- referenca bijele boje: apsolutna i relativna
- apsolutni bijeli standard integriran u konzolu za punjenje
- tipovi osvjetljenja: A, C, D50, D65, F 2/7/11
- standardni promatrač: 2° , 10°
- raspon mjerenja: gustoće: 0,00 - 2,50 D
- ponovljivost: 0,01 D; 0,03 CIE $\Delta E^*a^*b^*$
- sporazum o instrumentima: 0,01 D; 0,3 CIE $\Delta E^*a^*b^*$
- zaslon LCD pozadinsko osvjetljenje: anti-refleksni, 320 x 240 piksela
- komunikacijski port: USB; WLAN modul po izboru
- težina: 495 g
- dimenzije: 62 x 50 x 185 mm [25].

3.2.2. Goniometar Dataphysics' OCA30

Goniometar je mjerni instrument koji služi za kontrolirano mjerenje kontaktnog kuta tekućina (otopina za vlaženje, bojilo, otapala, ...) pomoću više metoda, izračunavanje slobodne površinske energije, mogućnost mjerenja dinamičkog kontaktnog kuta [26], tj. mjerni uređaj koji služi za ispitivanje površinskih svojstava (slika 13).



Slika 13. Goniometar Dataphysics' OCA30

(Izvor: https://sestar.irb.hr/instrumenti_show.php?ID=313)

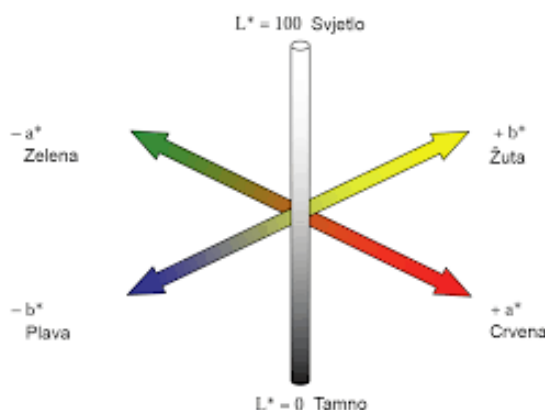
Tehničke značajke:

- kontaktni kut: $0^{\circ} - 180^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$
- napetost površine: $10^{-2} - 2 \cdot 10^3 \text{ mN/m} \pm 0.01 \text{ mN/m}$
- USB-CCIR kamera: 768 x 576 piksela
- FOV: 1,32 x 0,99 – 8,50 x 6,38 mm
- integrirani termometar: $-60-700^{\circ}\text{C}$
- dimenzije: 660 x 230 x 365 mm
- težina: 18 kg [27].

Goniometar Dataphysics' OCA30 je mjerni uređaj za određivanje kontaktnog kuta i slobodne površinske energije, te analizu oblika kapljice. Određivanje kontaktnog kuta izmjereno je metodom viseće kapi (*eng. Sessile drop*). Volumen nanasene kapi tekućine na krutu tvar iznosio je 1 μl , a mjerenje kontaktnog kuta izvršeno je 0,4 sekunde nakon aplikacije na površinu.

3.2.3. Razlika u boji (ΔE_{ab})

CIE $L^*a^*b^*$ prostor boja zasnovan je na suprotnoj teoriji boja (slika 14). Funkcija svjetline L^* daje skalu od crne do bijele, tj. od 0 do 100 jedinica svjetline. Kromatičnost boje definira se u odnosu na neutralnu os koja ima vrijednost 0 kromatičnosti. CIE a^* je koordinata za crvenu-zelenu, a CIE b^* za žutu-plavu. CIE $L^*a^*b^*$ svoju primjenu nalazi u formuli boja, procesnoj kontroli i kontroli kvalitete [28].



Slika 14. $L^* a^* b^*$ prostor boja

(Izvor: https://eprints.grf.unizg.hr/2318/1/Z617_Komugovi%20Ana.pdf)

Svaka boja definira se svjetlinom i kromatičnošću s tri točke na svakoj osi. Kako bi se došlo do CIE $L^*a^*b^*$ prostora boja, potrebna je računaska operacija primjenjujući XYZ vrijednosti za objekt i bijelu točku izvora svjetlosti X_o , Y_o , Z_o [28].

$$L^* = 116 (Y/Y_0)^{1/3} 16 \quad (1)$$

$$a^* = 500 [(X/X_0)^{1/3} (Y/Y_0)^{1/3}] \quad (2)$$

$$b^* = 200 [(Y/Y_0)^{1/3} (Z/Z_0)^{1/3}] \quad (3)$$

Današnji spektrofotometri sadrže informacije o CIE standardnom promatraču, krivuljama spektralne emisije za mnoge standardne izvore svjetla i mikroračunalo za izračunavanje CIE tristimulusnih vrijednosti. Na temelju CIE koordinata koje se mogu izračunati za boje pod različitim izvorima svjetla te se tako može se odrediti boja.

Sa stanovišta kontrole kvalitete u grafičkoj tehnologiji razlika u boji (ΔE_{ab}) opisuje kvalitetu reprodukcije odnosno pokazuje odstupanje reprodukcije od originala. Razlika između dvije boje u CIE sustavu definira se kao euklidska razlika između koordinata za dva položaja boja (referentnog i uspoređivanog i izračunava se kao srednja vrijednost razlika između L^* , a^* i b^* vrijednosti standarda (referentna vrijednost) i vrijednosti izmjerene na uzorku (uspoređivana vrijednost) [29].

$$\Delta E_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (4)$$

$$\Delta L^* = \Delta L^*_1 - \Delta L^*_2 \quad (5)$$

$$\Delta a^* = \Delta a^*_1 - \Delta a^*_2 \quad (6)$$

$$\Delta b^* = \Delta b^*_1 - \Delta b^*_2 \quad (7)$$

Tablica 2. Ocjenjivanje odstupanja boja provodi se na osnovi vrijednosti kolorimetrijske razlike (Schläpfer, 1993) [25].

ΔE_{ab}	Ocjena
< 0,2	Razlika boja se ne vidi
0,2 - 1	Razlika boja se primjećuje
1 - 3	Razlika boja se vidi
3 - 6	Razlika boja se dobro vidi
> 6	Očigledna odstupanja boja

3.2.4. OWRK metoda određivanja slobodne površinske energije

Slobodna površinska energija određila se korištenjem OWRK metode pomoću softwera Dataphysics' SCA20. Za proračun slobodne površinske energije koristili su se izmjereni kontaktni kutevi s četiri poznate tekućine: dijudmetan, voda, formamid i glicerol.

OWRK metoda ili punim imenom Owens, Wendt, Rabel i Kaelble metoda je standardna metoda za izračunavanje površinske energije krute tvari iz kuta kontakta s nekoliko tekućina, a pri tome se slobodna površinska energija bez površine dijeli na polarni i disperzni dio [30] .

Metoda se primjenjuje pri istraživanju učinka polarnih i disperznih interakcija na močenje i adheziju. Pomoću ove metode može se procijeniti i optimizirati kontakt između površina različitih polariteta i učinak promjene polariteta, na primjer, tretmanima površina u procesima kao što su slikanje, otiskivanje, premazivanje, lijepljenje itd. [30].

SCA 20 je osnovni softverski modul koji omogućuje mjerenje kontaktnih kutova.

Glavne značajke:

- mjerenje i prikaz statičkog kontaktnog kuta na ravninama, konveksnim i konkavnim površinama prema padu sjedala i metodi kapanja
- automatsko otkrivanje osnovne linije na ravnim i zakrivljenim površinama
- mjerenje dinamičkih kutova kontakta (kut napredovanja i odstupanja, histereza kontaktnog kuta) prema metodi ubrizgavanja igala i nagibnoj metodi [31].

Za izračun slobodne površinske energije korišten je dodatni modul koji ima ugrađenu bazu podataka tekućina s pripadajućim podacima o slobodnoj površinskoj energiji te njenim komponentama (disperzna i polarna). Vrijednosti su prikazane u tablici 3.

Tablica 3. Slobodna površinska energija (SPE) i njene komponente referentnih tekućina

Tekućina	SPE (mN/m)	SPE – disperzna faza (mN/m)	SPE – polarna faza (mN/m)	Autor vrijednosti SPE
Redestilirana voda, $\gamma = 2.0 \mu\text{Scm}^{-1}$	72,8	21,8	51	Ström
Glicerol	64	34	30	Van Oss
Dijodmetan	58,8	50,8	0	Ström
Formamid	58	39	19	Van Oss

Izračun je vršen s uključenom opcijom standardne devijacije kontaktnog kuta.

3.2.5. GLCM metoda određivanja nejednakosti (*mottling*) u tisku

Za određivanje nejednakosti u tisku (*mottling*) korištena je GLCM metoda analize slike (*eng. gray level co-occurrence matrix method*) u programu imageJ verzija 1.53c, pretvaranjem slike u grayscale i korištenjem macro naredbe dostupne na: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/texture.html>. Svi korišteni uzorci skenirani se pomoću uređaja Epson Perfection E750 Pro sa rezolucijom od 600 dpi.

GLCM je jedna od najčešće korištenih statistička analiza površine, također je poznata kao matrica prostorne zavisnosti sive razine - matrica koja prati učestalost različitih kombinacija - parova - intenziteta piksela (sive razine) vrijednosti u određenom prostornom odnosu i distanca nastaju u slici. Za softver ImageJ, Julio Cabrera razvio je dodatak GLCM Texture Analyzer 2003. godine [32].

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati određivanja L^* a^* b^* koordinata i kolorimetrijske razlike

Mjerenja kolorimetrijskih koordinata ($L^*a^*b^*$) provedeno je po 15 puta, a u rezultatima su prikazani tablično. Kolorimetrijska razlika (ΔE_{ab}) vrijednosti boje u ovisnosti o masenom udjelu cinkova oksida u biokompozitu prikazana je grafom.

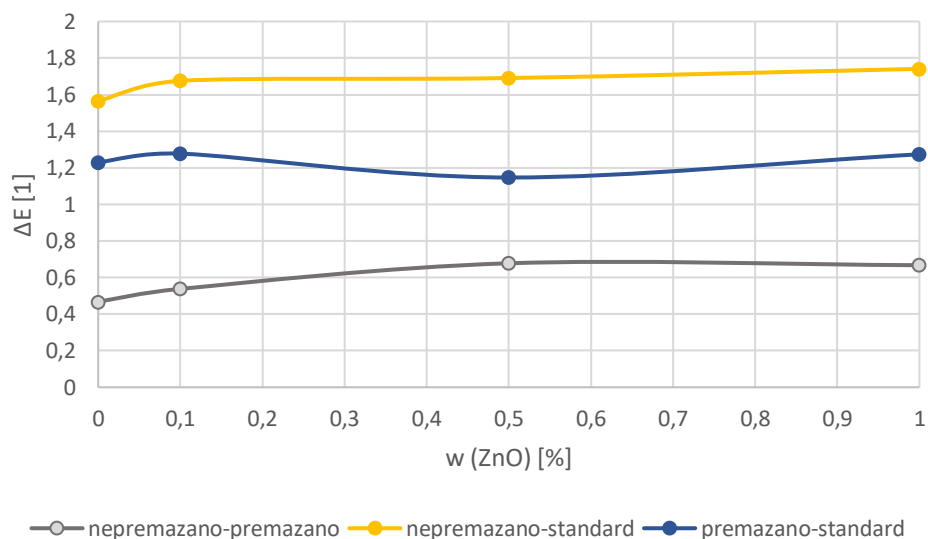
4.1.1. Rezultati mjerenja cijan boje na papiru za umjetnički tisak

Iz rezultata mjerenja (tablica 4) vidljivo je kako se vrijednosti L^* koordinata prije premazivanja i nakon premazivanja smanjuju proporcionalno povećanju ZnO. Vrijednost koordinate a^* se povećava nakon premazivanja, dok je koordinata b^* koordinata smanjuje vrijednost nakon premazivanja.

Tablica 4. $L^*a^*b^*$ koordinate cijan boje prije i nakon premazivanja na papiru za umjetnički tisak

$w(\text{ZnO})/\%$	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	54,877	-34,679	-50,604	54,656	-34,679	-50,977
0,1	54,809	-34,551	-50,443	54,616	-34,536	-50,945
0,5	54,719	-34,619	-50,468	54,541	-34,441	-51,089
1	54,573	-34,606	-50,437	54,435	-34,148	-50,903

Izračunom razlike u boji prema standardnoj vrijednosti (ISO 12647-2:2013) vidljivo je da su otisci prije otiskivanja vrlo ujednačeni i razlika iznosi između $\Delta E_{ab} = 1,2$ i $1,6$. Premazivanje otisaka smanjuje razliku u odnosu na standardne vrijednosti, iako povećanje masenog udjela nanočestica u premazu blago povećava razliku. Smanjenje razlike može se pripisati povećanju a^* komponente (pomak boje u smjeru žute boje) i smanjenju b^* komponente obzirom na vrijednosti nepremazanih otisaka ($a^* \approx -34,6$ i $b^* \approx -50,5$), a standardizirane vrijednosti iznose $a^* = -34$ te $b^* = -52$.



Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} o masenom udjelu ZnO za cijan boju na papiru za umjetnički tisak

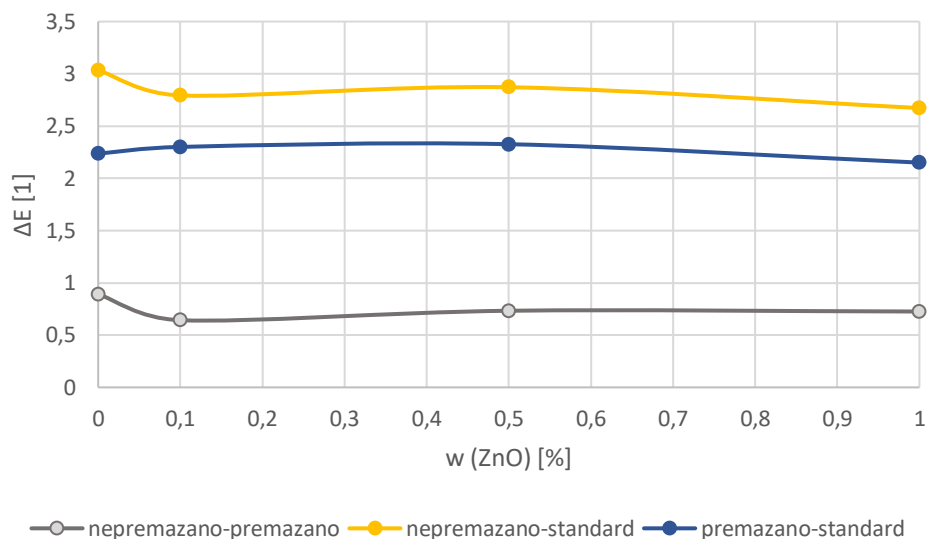
4.1.2. Rezultati mjerenja cijan boje na ofsetnom papiru

Iz rezultata mjerenja (tablica 5) vidljivo kako se vrijednost L^* koordinata prije i nakon premazivanja smanjuje, a vrijednost a^* b^* koordinata povećava proporcionalno povećanju ZnO. Nakon premazivanja a^* i b^* koordinate smanjuju vrijednost.

Tablica 5. $L^*a^*b^*$ koordinate cijan boje prije i nakon premazivanja na ofsetnom papiru

w(ZnO)/%	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	60,648	-21,519	-45,627	59,835	-21,868	-45,741
0,1	59,676	-21,358	-44,869	59,576	-21,755	-45,364
0,5	59,687	-21,326	-44,79	59,599	-21,807	-45,336
1	59,411	-21,305	-44,858	59,397	-21,783	-45,403

Kao što je vidljivo na slici 16, premazivanje s PCL-om u kojem se ne nalaze čestice ZnO, uzrokuje pomak otiska cijan boje u smjeru plave i crvene. Dodavanjem nanočestica koje nemaju kromatične komponente, smanjuje se takav utjecaj odnosno pomak koordinata na otisku cijan boje na ofsetnom papiru.



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} o masenom udjelu ZnO za cijan na ofsetnom papiru

Kao što je viđeno na papiru za umjetnički tisak vrijednosti smanjenje b^* koordinate je na i ofsetnom papiru uzrokovalo približavanje standardnoj vrijednosti. Nadalje, vidljivo je da dodatak nanočestica uzrokuje smanjenje razlike u boji ΔE_{ab} u odnosu na premaz od PCL-a. S druge strane, koncentracija nanočestica smanjuje svjetlinu otiska ($L^* \approx 59,6$) te se time približava vrijednosti propisane standardom ($L^* = 58$)

4.1.3. Rezultati mjerenja magenta boje na papiru za umjetnički tisak

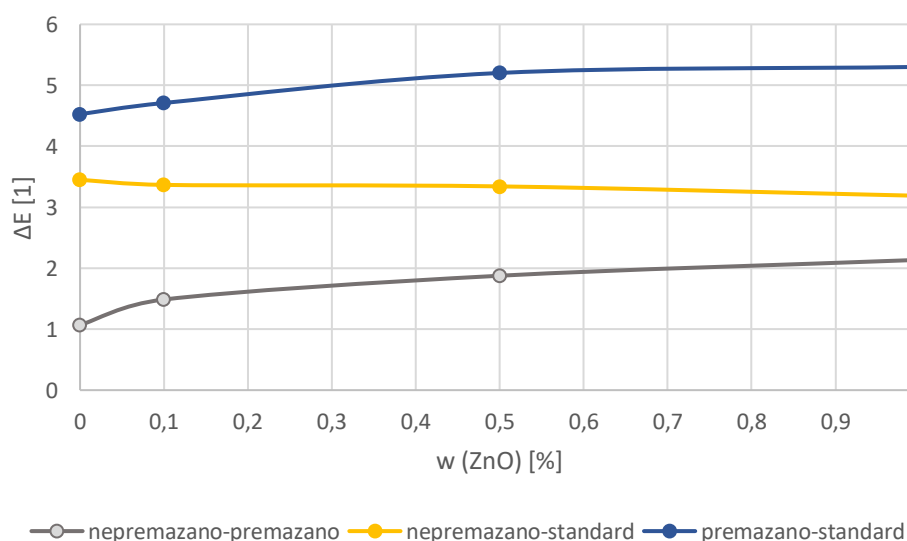
Iz rezultata mjerenja (tablica 6) vidljivo je kako se a^* koordinata nakon premazivanja povećava, ali se kao i prije premazivanja proporcionalno smanjuje povećanju

koncentracije ZnO. Nadalje, b^* koordinata nakon premazivanja povećava vrijednost proporcionalno povećanju koncentracije ZnO.

Tablica 6. $L^*a^*b^*$ koordinate magenta boje prije i nakon premazivanja na papiru za umjetnički tisak

w(ZnO)/%	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	46,994	74,337	-1,571	47,079	74,588	-0,537
0,1	47,057	74,165	-1,646	46,981	74,965	-0,395
0,5	46,993	74,165	-1,669	47,044	74,572	0,163
1	46,869	74,013	-1,821	47,249	73,983	0,281

Kao što je vidljivo na slici 17, - premazivanje s PCL-om u kojem se ne nalaze čestice ZnO, uzrokuje odstupanje otiska magenta boje u odnosu na standard.



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} ovisno o masenom udjelu ZnO za magenta boju na papiru za umjetnički tisak

Izračunom razlike u boji prema standardnoj vrijednosti (ISO 12647-2:2013) vidljivo je kako otisci prije otiskivanja nisu ujednačeni, razlika iznosi između $\Delta E_{ab} = 3,5$ i $4,5$. Premazivanje otisaka povećava razliku u odnosu na standardne vrijednosti.

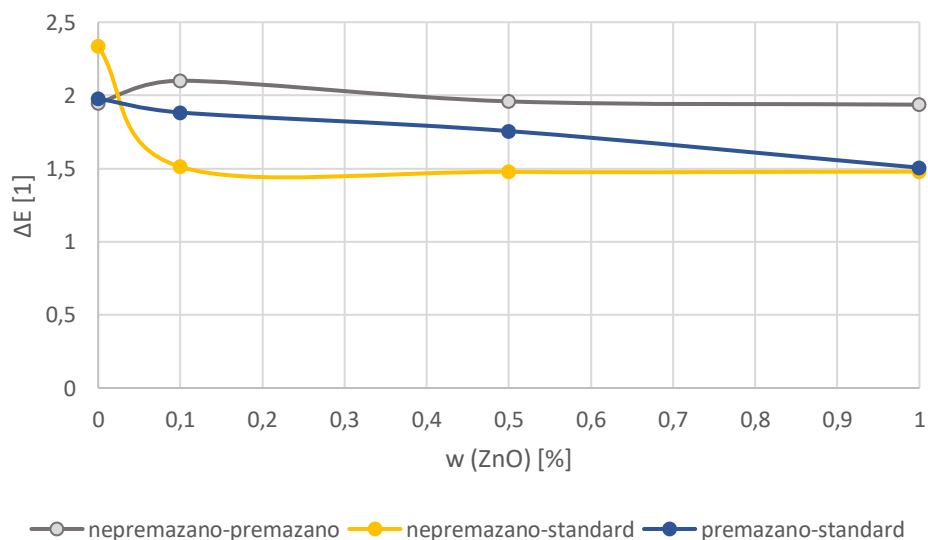
Povećanje razlike može se pripisati povećanju b^* komponente od originalne vrijednosti ($b^* \approx -1,6$) na vrijednosti veću od $b^* = 0$, obzirom na standardiziranu vrijednost koja iznosi $b^* = -5$.

4.1.4. Rezultati mjerenja magenta boje na ofsetnom papiru

Iz rezultata mjerenja (tablica 7) vidljivo je kako se vrijednosti L^* koordinata prije premazivanja i nakon premazivanja smanjuju proporcionalno povećanju ZnO, dok se vrijednost a^* koordinate povećava i b^* koordinate smanjuje nakon premazivanja.

Tablica 7. $L^*a^*b^*$ koordinate magenta boje prije i nakon premazivanja na ofsetnom papiru

w(ZnO)/%	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	56,232	58,432	-4,081	54,95	58,753	-5,512
0,1	55,238	57,256	-4,067	54,771	58,841	-5,363
0,5	55,248	57,419	-4,161	54,65	58,958	-5,215
1	55,217	57,289	-4,107	54,548	58,925	-4,9



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} ovisno o masenom udjelu ZnO za magenta boju na ofsetnom papiru

Izračunom razlike u boji prema standardnoj vrijednosti (ISO 12647-2:2013) vidljivo je da otisci prije otiskivanja su djelomično ujednačeni i razlika iznosi između $\Delta E_{ab} = 2$ i 2,4. Vidljivo je da dodatak nanočestica uzrokuje smanjenje razlike u boji ΔE_{ab} , ali kod masenog udjela ZnO od 1% u nema veće razlika u boji. Koncentracija nanočestica smanjuje svjetlinu otiska ($L^* \approx 55,5$), ali i vrijednost a^* koordinate ($a^* \approx 57,6$) u odnosu na vrijednosti propisane standardom $L^* = 54$ te $a^* = 58$.

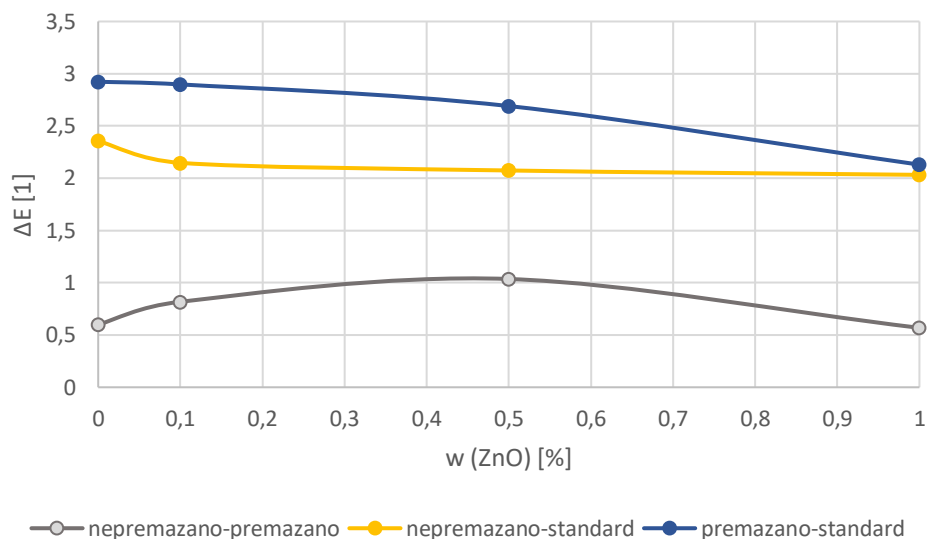
4.1.5. Rezultati mjerenja žute boje na papiru za umjetnički tisak

Iz rezultata mjerenja (tablica 8) vidljivo je kako L^* koordinata prije premazivanja pada ali nakon premazivanja je konstantna proporcionalno povećanju ZnO, dok koordinate a^* i b^* smanjuju vrijednosti proporcionalno povećanju ZnO.

Tablica 8. $L^*a^*b^*$ koordinate žute boje prije i nakon premazivanja na papiru za umjetnički tisak

w(ZnO)/%	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	86,846	-4,406	92,311	86,789	-4,73	92,812
0,1	86,622	-4,474	92,04	86,859	-4,75	92,773
0,5	86,388	-4,491	91,743	86,971	-4,739	92,563
1	86,364	-4,529	91,812	86,863	-4,747	91,975

Kao što je vidljivo na slici 19, premazivanje s PCL-om u kojem se ne nalaze čestice ZnO, uzrokuje pomak otiska žute u smjeru žute ($+b^*$) i zelene ($-a^*$). Izračunom razlike u boji prema standardnoj vrijednosti (ISO 12647-2:2013) vidljivo je da su otisci prije otiskivanja vrlo ujednačeni i razlika iznosi između $\Delta E_{ab} = 2,5$ i 3, a nakon premazivanja razlika iznosi $\Delta E_{ab} = 2$. Vidljivo je da dodatak nanočestica uzrokuje smanjenje razlike u boji ΔE_{ab} u odnosu na osnovni premaz od PCL-a.



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} o masenom udjelu ZnO za žutu boju na papiru za umjetnički tisak

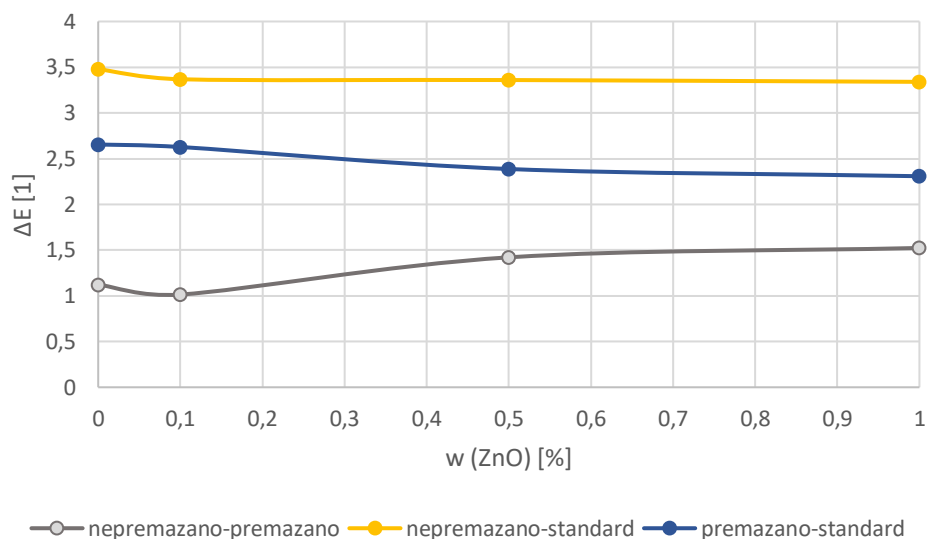
4.1.6. Rezultati mjerenja žute boje na ofsetnom papiru

Iz rezultata mjerenja (tablica 9) vidljivo je kako povećanjem masenog udjela ZnO vrijednost a^* b^* koordinate i b^* koordinate povećava nakon premazivanja, dok je vrijednost L^* koordinate je konstantna.

Tablica 9. L^* a^* b^* koordinate žute boje prije i nakon premazivanja na ofsetnom papiru

w(ZnO)/%	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	88,836	-3,681	68,159	87,722	-3,817	68,206
0,1	87,298	-4,107	67,109	87,523	-3,855	68,065
0,5	87,267	-4,088	67,097	87,543	-3,902	68,478
1	87,201	-4,056	67,094	87,554	-3,858	68,563

Kao što je vidljivo na slici 20, premazivanje s PCL-om u kojem se ne nalaze čestice ZnO, uzrokuje pomak otiska žute boje u smjeru žute ($+b^*$) i crvene ($+a^*$).



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} o masenom udjelu ZnO za žutu boju na ofsetnom papiru

Kao što je vidljivo, dodatak nanočestica uzrokuje smanjenje razlike u boji ΔE_{ab} u odnosu na premaz od PCL-a. S druge strane, koncentracija nanočestica povećava a^* koordinatu ($a^* \approx -4$) i b^* koordinatu ($b^* \approx 67$), te se time približava vrijednostima propisanih standardom $a^* = -3$ te $b^* = 70$ što je posljedica boje nanočestica.

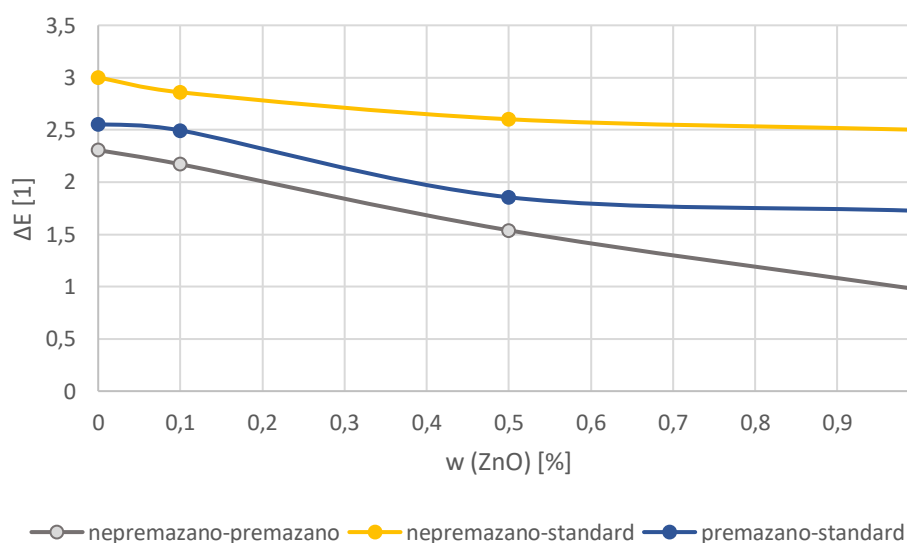
4.1.7. Rezultati mjerenja crne boje na papiru za umjetnički tisak

Iz rezultata mjerenja (tablica 10) vidljivo je kako povećanjem masenog udjela ZnO vrijednost L^* koordinate povećava nakon premazivanja. Vrijednost a^* koordinate je konstantna, dok se vrijednost b^* koordinate smanjuje nakon premazivanja.

Tablica 10. $L^*a^*b^*$ koordinate crne boje prije i nakon premazivanja na papiru za umjetnički tisak

$w(\text{ZnO})/\%$	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	18,359	0,778	1,679	16,154	0,85	2,351
0,1	18,144	0,719	1,683	16,074	0,911	2,309
0,5	17,897	0,704	1,619	16,367	0,851	1,553
1	17,765	0,689	1,624	17,101	0,835	0,93

Kao što je vidljivo na slici 21, $-b^*$ u $L^*a^*b^*$ prostoru opisuje plavu boju, a $+b^*$ opisuje žutu boju, tj. premazivanje s PCL-om u kojem se ne nalaze čestice ZnO, uzrokuje pomak otiska crne u smjeru žute, što je često i kod standardnih lakova. Dodavanjem nanočestica koje nemaju kromatične komponente, smanjuje se takav utjecaj odnosno b^* koordinata na otisku crne boje.



Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} o masenom udjelu ZnO za crnu boju na papiru za umjetnički tisak

Izračunom razlike u boji prema standardnoj vrijednosti (ISO 12647-2:2013) vidljivo je da su otisci prije otiskivanja vrlo ujednačeni i razlika iznosi između $\Delta E_{ab} = 2,5$ i 3.

Premazivanje otisaka smanjuje razliku u odnosu na standardne vrijednosti, kao i povećanje masenog udjela nanočestica u premazu. Smanjenje razlike može se pripisati smanjenju L^* komponente obzirom da je osnovni otisak svjetliji od standarda ($L^* \approx 18$), a standardizirana vrijednost iznosi $L^* = 16$.

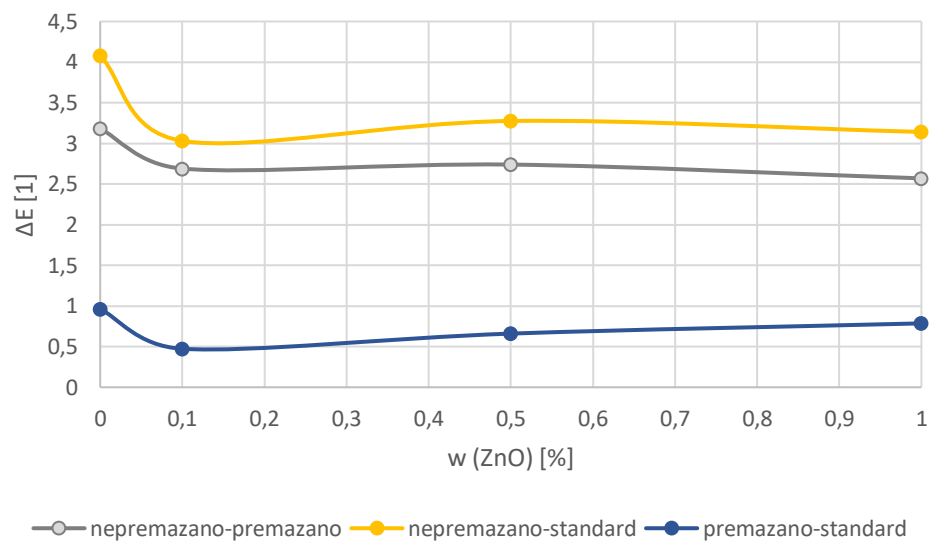
4.1.8. Rezultati mjerenja crne boje na ofsetnom papiru

Iz rezultata mjerenja (tablica 11) vidljivo je da sve kolorimetrijske koordinate ovise o dodatku nanočestica ZnO, iako je primijećena niža vrijednost kromatskih koordinata (a^* i b^*) s dodatkom ZnO. Kao i u slučaju papira za umjetnički tisak može se primijetiti smanjenje L^* vrijednosti, odnosno otisak se doima tamniji nakon premazivanja. Iako je očekivano slično ponašanje kao i na papiru za umjetnički tisak, tijekom premazivanja primijećeno je da se premaz značajno upija u nepremazanu površinu ofsetnog papira te time njegov utjecaj na opće karakteristike opada.

Tablica 11. $L^*a^*b^*$ koordinate crne boje prije i nakon premazivanja na ofsetnom papiru

w(ZnO)/%	Nepremazano			Premazano		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0	35,945	1,353	0,967	32,884	0,968	0,186
0,1	34,89	1,091	0,899	32,329	0,816	0,122
0,5	35,148	1,139	0,883	32,508	0,869	0,199
1	34,977	1,157	0,974	32,583	0,811	0,109

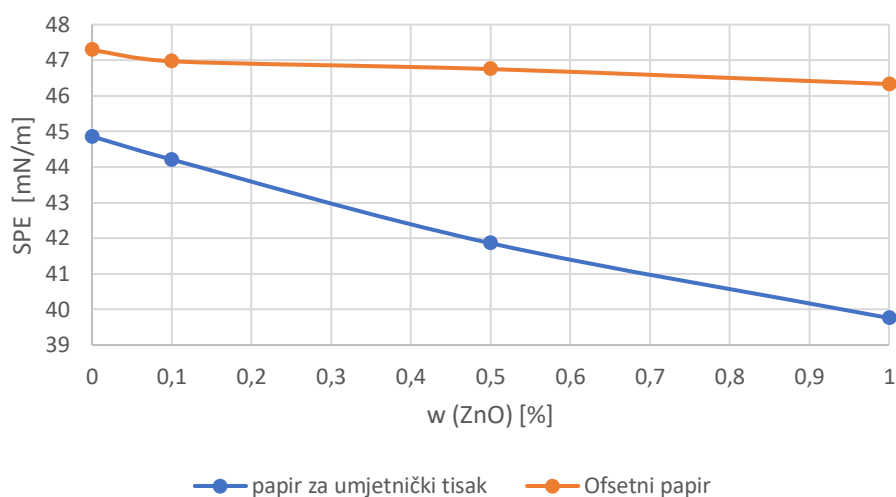
Kao što je viđeno na papiru za umjetnički tisak, smanjenje L^* vrijednosti je i na ofsetnom papiru uzrokovalo približavanje standardnoj vrijednosti te je stoga zabilježena niža vrijednost. Nadalje, vidljivo je da dodatak nanočestica uzrokuje smanjenje razlike u boji ΔE_{ab} u odnosu na premaz od PCL-a. S druge strane, koncentracija nanočestica povećava svjetlinu otiska (L^*) te se time udaljava od vrijednosti propisane standardom ($L^* = 32$), što je posljedica boje nanočestica.



Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti ΔE_{ab} o masenom udjelu ZnO za crnu boju na ofsetnom papiru

4.2. Slobodna površinska energija

Na slici 23 prikazani su rezultati izračuna slobodne površinske energije (SPE). Kao što se može primijetiti, dodavanjem ZnO, smanjuje se slobodna površinska energija otisaka.



Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti slobodne površinske energije o masenom udjelu ZnO u premazu

Utjecaj dodanih nanočestica ZnO u premazu na SPE je značajnije izražen na papiru za umjetnički tisak, što je vjerojatna posljedica manje upojnosti navedene tiskovne podloge. Na ofsetnom papiru se premaz jednim dijelom upije u podlogu te njegova kompozicija ima manji utjecaj na svojstva površine.

Tablica 12. Disperzna i polarna faza SPE otisaka

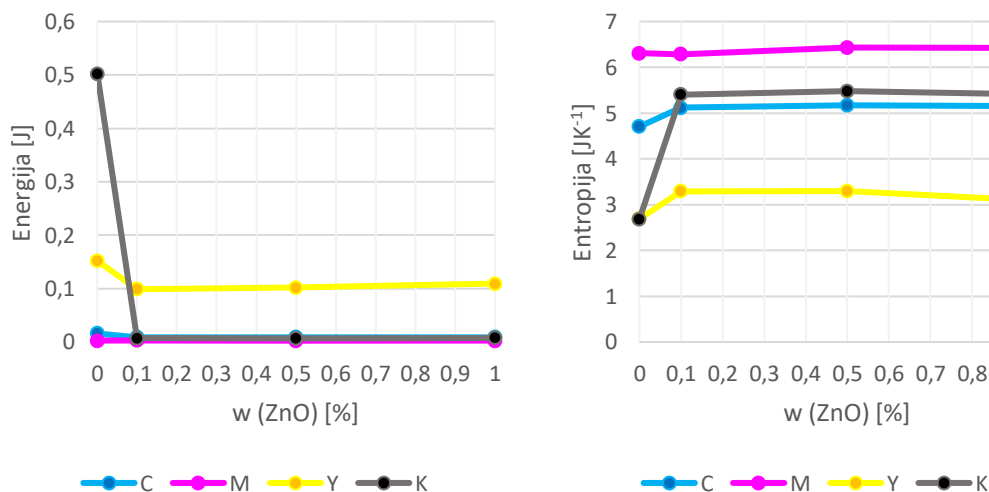
w(ZnO)[%]	Papir za umjetnički tisak				Ofsetni papir			
	Disp.	err	Pol.	err	Disp.	err	Pol.	err
0	44,8	± 1,26	0,06	± 0,08	46,09	± 0,83	1,2	± 0,29
0,1	44,16	± 1,33	0,05	± 0,06	45,28	± 0,93	1,69	± 0,51
0,5	41,62	± 2,39	0,24	± 0,25	45,27	± 0,66	1,48	± 0,44
1	38,57	± 0,57	1,19	± 0,19	45,17	± 0,78	1,16	± 0,37

Iz tablice 12 vidljivo je da je slobodna površinska energija na svim uzorcima dominantno disperzne faze. Također, vidljivo je da se na papiru za umjetnički tisak s dodatkom nanočestica ZnO povećava polarna faza SPE, što se može pripisati polarnoj građi kristala ZnO.

4.3. Neujednačenost otiska (*print mottling*)

4.3.1. Prikaz neujednačenosti otiska na papiru za umjetnički tisak

Iz rezultata mjerenja (slika 24) neujednačenosti u tisku u ovisnosti u udjelu cinkova oksida vidljivo je kako je na papiru za umjetnički tisak najveća promjena vidljiva na crnoj boji (označeno u prikazu s „K“), gdje se značajno smanjuje ujednačenost otiska dodanom najnižom masenom koncentracijom ZnO (energija pada, a entropija raste). Slično se može primijetiti i kod cijana (oznaka u prikazu „C“) i žute boje (oznaka u prikazu „Y“), ali u značajno manjem razmjeru. Nadalje, može se primijetiti (slika 24) da povećanje koncentracije ZnO ne uzrokuje promjene u neujednačenosti otiska.

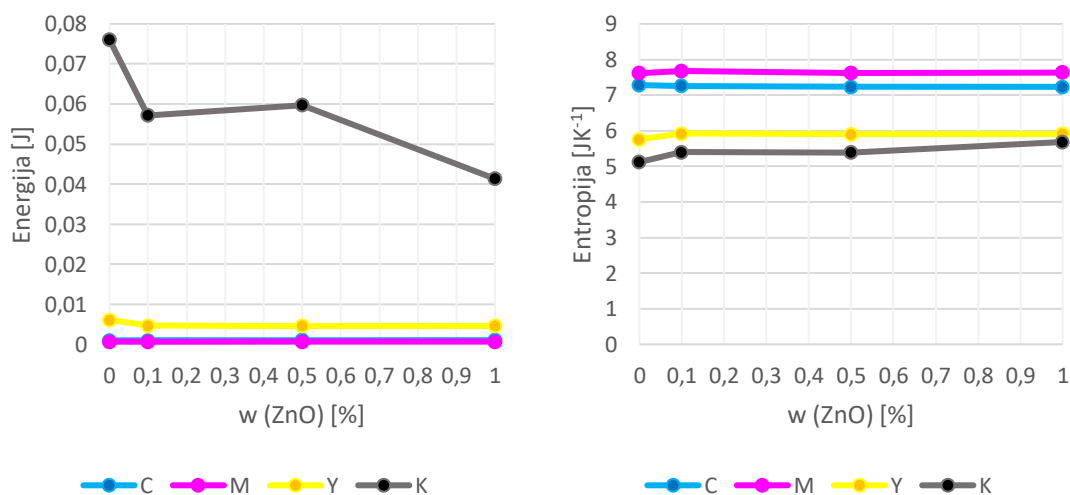


Slika 24. Grafički prikaz GLCM parametara neujednačenosti otisaka ovisno o masenom udjelu ZnO na papiru za umjetnički tisak

Kao što je bilo vidljivo i kod evaluacije kolorimetrijskih vrijednosti, dodavanje nanočestica izazvalo je povećanje L^* vrijednosti crne boje. Vjerojatni uzročnik je uočavanje nakupina bijelih čestica ZnO koje povećavaju osjećaj neujednačenosti otiska.

4.3.2. Prikaz neujednačenosti otiska na ofsetnom papiru

Kao što je bilo vidljivo na papiru za umjetnički tisak, dodatak nanočestica ima najveći utjecaj na ujednačenost otiska crne boje i na ofsetnom papiru (slika 25). Efekt je nešto manje izražen, a može se pripisati većoj upojnosti nepremazanog, ofsetnog papira i nižim nanosima u odnosu na premazani, papir za umjetnički tisak.



Slika 25. Grafički prikaz GLCM parametara neujednačenosti otisaka ovisno o masenom udjelu ZnO na ofsetnom papiru

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je istražiti i odrediti utjecaj funkcionalnog biorazgradivog premaza izrađenog od polikaprolaktona s dodatkom nanočestica cinkovog oksida u različitim udjelima na svojstva gotovih otisaka. Za provedbu navedenog istraživanja pripremljeni su otisci na papiru za umjetnički tisak te ofsetnom papiru s osnovnim procesnim bojama (cijan, magenta, žuta i crna). Pripremljeni uzorci su premazani te je provedena karakterizacija njihovih svojstava u smislu određivanja spektrofotometrijskih vrijednosti, slobodne površinske energije i neujednačenosti otisaka.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti kako je nanašanjem funkcionalnih premaza kod uzoraka do najveće kolorimetrijske promijene prije i nakon premazivanja u ovisnosti udjela nanočestica cinkovog oksida dolazi kod crne boje na papiru za umjetnički tisak i ofsetnom papiru, a kolorimetrijska razlika premazanog otiska u odnosu na standard u usporedbi sa nepremazanim otiskom u odnosu na standard se smanjuje. Također, niti jedan uzorak koji je ispitan nije kolorimetrijski odstupao više od dozvoljene tolerancije prema ISO standardu (najviša prihvatljiva ΔE_{ab} vrijednost po standardu iznosi 5). Slobodna površinska energija se na uzorcima smanjuje dodatkom nanočestica ZnO na obje ispitane vrste tiskovne podloge. Nadalje, dodatak nanočestica ZnO najviše utječe na neujednačenost otiska crne boje, a na ostalim bojama se ne primjećuje značajno odstupanje.

Provedeno istraživanje je pokazalo da se zaštitni premaz od polikaprolaktona s dodatkom nanočestica ZnO u ispitanim koncentracijama može koristiti u grafičkoj proizvodnji obzirom da ne izaziva izraženije negativne posljedice na kolorimetrijske vrijednosti ili neujednačenost otiska. S druge strane obzirom na dominantno disperzni karakter slobodne površinske energije može se očekivati loše privlačenje vode odnosno vodenih otopina što uvelike pomaže u slučaju skladištenja u ne klimatiziranim uvjetima.

6. POPIS LITERATURE

- [1] Novak A.,(2019). Analiza ekonomskog aspekta ambalaže na primjeru slatko slanog snacka, Diplomski rad, Sveučilište Sjever.
- [2] Vukmanić M.,(2016). Utjecaj prerade na debljinu valovitog kartona, Završni rad, Grafički fakultet.
- [3] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=46541> (pristup: 27.04.2020.)
- [4] <http://materijali.grf.unizg.hr/media/Osnovni%20sastojci%20za%20izradu%20papira.pdf> (pristup: 27.04.2020.)
- [5] <http://materijali.grf.unizg.hr/media/vjezba%20br%202.pdf> (pristup: 1.6.2020.)
- [6] http://materijali.grf.unizg.hr/media/PAPIR%20vjezba%201_new.pdf (pristup: 27.04.2020.)
- [7] <https://enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=8461> (pristup: 30.4.2020.)
- [8] http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_Veziva%202016.pdf (pristup: 30.4.2020.)
- [9] http://materijali.grf.unizg.hr/media/TB_punila_cadje_bronce_2016.pdf (pristup: 30.4.2020.)
- [10] Barić G. (2004). Biorazgradivi polimerni materijali, 25, 4, 142-144
- [11] Uglešić P.,(2015). Biorazgradivi polimeri i njihova primjena, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [12] <https://www.filaments.directory/en/plastics/pcl> (pristup: 28.04.2020.)
- [13] Ivančić A.,(2019). Karakterizacija materijala i biorazgradnja procesom kompostiranja, Diplomski rad, Metalurški fakultet.
- [14] Puljić D.,(2015). Priprema PCL/n TiO₂ vlakana tehnikom elektropredenja, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [15] Guarino V., Gentile G., Sorrentino L., Ambrosio L., (2017.) Polycaprolactone: synthesis, properties, and applications dostupno na: <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst658> (pristup: 23.4.2020.)

- [16] <http://nanopinion.archiv.zsi.at/hr/about-nano/%C5%A1-je-bilo> (pristup: 28.04.2020.)
- [17] Okanović E.,(2014). Profesionalna izloženost nanočesticama kao zdravstveni rizik, Diplomski rad, Medicinski fakultet.
- [18] <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/zn/spojevi.html> (pristup: 2.6.2020.)
- [19] <http://www.amasci.net/index.php?topic=102.20;wap2> (pristup: 29.8.2020.)
- [20] Ivanković M.(2007). Polimeri 28, 3, 156-167
- [21] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=44816> (pristup: 6.6.2020.)
- [22] Zjakić I. (2007). Upravljanje kvalitetom ofsetnog tiska, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb
- [23] <https://www.iso.org/standard/57833.html> (pristup: 13.8.2020.)
- [24] <https://www.techkon.com/spectrodens-en.html> (pristup: 12.8.2020.)
- [25] <https://www.techkon.com/files/downloads/prospekte/SpectroDens%20Brochure%20Web.pdf> (pristup: 23.8.2020.)
- [26] <http://forme.grf.unizg.hr/pages/oprema.php> (pristup: 16.6.2020.)
- [27] https://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL-WEB_v2.pdf (pristup: 23.8.2020.)
- [28] Mihoci M.(2015.) Spektrofotometrijsko određivanje boje 11-12, 681–694
- [29] http://repro.grf.unizg.hr/media/download_gallery/OSNOVE%20O%20BOJI.pdf (pristup: 23.8.2020.)
- [30] <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/> (pristup: 11.8.2020.)
- [31] <https://www.dataphysics-instruments.com/products/oca/software/> (pristup: 11.8.2020.)
- [32] Jurić I., Novaković D., Karlović I., Tomić I. (2013.) Acta graphica 2020, 23(2013)3-4, 85-92